

Gruppo 2: metalli alcalino-terrosi

1	2	13	14	15	16	17	18
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al					
K	Ca	Ga					
Rb	Sr	In					
Cs	Ba	Tl					
Fr	Ra	Nh					

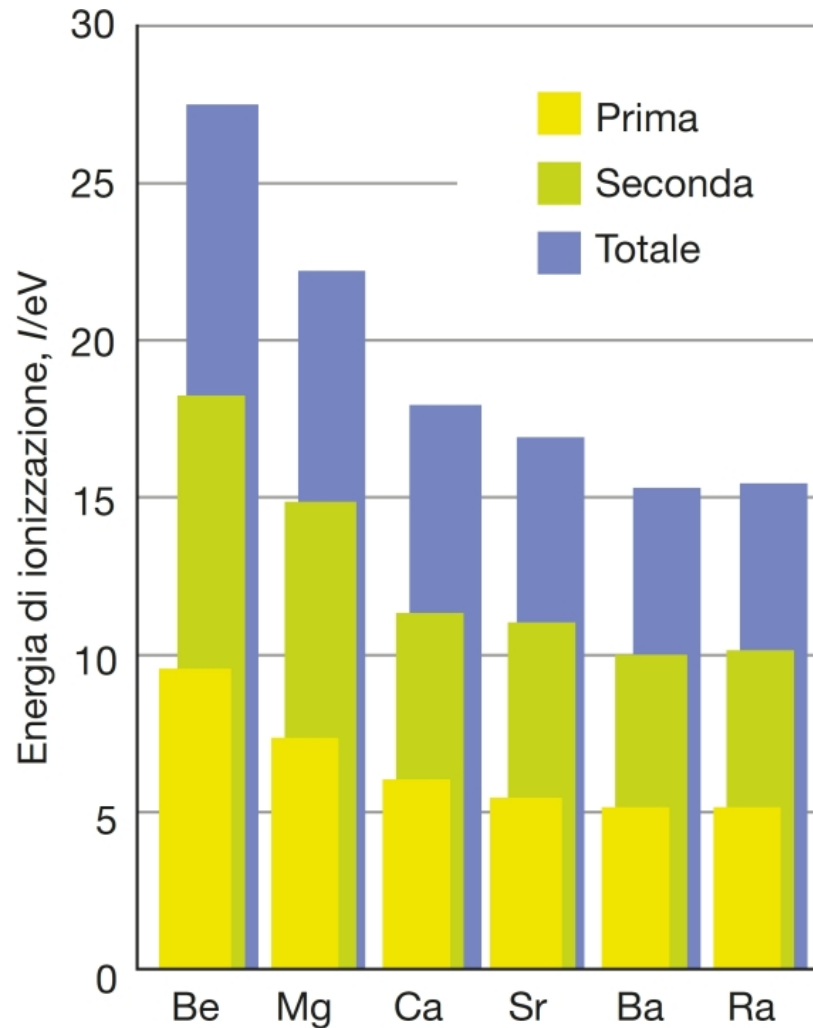
Tutti gli elementi del Gruppo 2 sono metalli con configurazione elettronica di valenza ns^2 e formano prevalentemente composti ionici. Il berillio è più simile a un metalloide e fa legami parzialmente covalenti. Gli elementi sono più densi, più duri e meno reattivi degli elementi del Gruppo 1, ma comunque più reattivi di molti metalli tipici.

Come per il Gruppo 1, gli andamenti delle proprietà degli elementi del Gruppo 2 e dei loro composti possono venire spiegati in base alle variazioni dei raggi atomici e delle energie di ionizzazione.

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Raggio metallico/pm	112	150	197	215	217	220
Raggio ionico, $r(M^{2+})/pm$ (numero di coordinazione)	27(4)	72(6)	100(6)	126(8)	142(8)	170(12)
Energia di prima ionizzazione, $I_1/kJ mol^{-1}$	900	736	590	548	502	510
Energia di seconda ionizzazione, $I_2/kJ mol^{-1}$	1757	1450	1145	1064	965	978
$E^\ominus(M^{2+}, M)/V$	-1,85	-2,38	-2,87	-2,89	-2,90	-2,92
Densità, $\rho/(g cm^{-3})$	1,85	1,74	1,54	2,62	3,51	5,00
Punto di fusione/ $^\circ C$	1280	650	850	768	714	700
$\Delta_{id}H^\ominus/kJ mol^{-1}$	-2500	-1920	-1650	-1480	-1360	-
$\Delta_{sub}H^\ominus/kJ mol^{-1}$	321	150	193	164	176	130

Il legame metallico è più forte nel Gruppo 2 rispetto al Gruppo 1 (maggiore durezza, punti di fusione più alti) a causa del maggior numero di elettroni di legame (2e vs 1e nella banda di valenza). I raggi atomici sono più piccoli, da cui maggiore densità e più alte energie di ionizzazione.

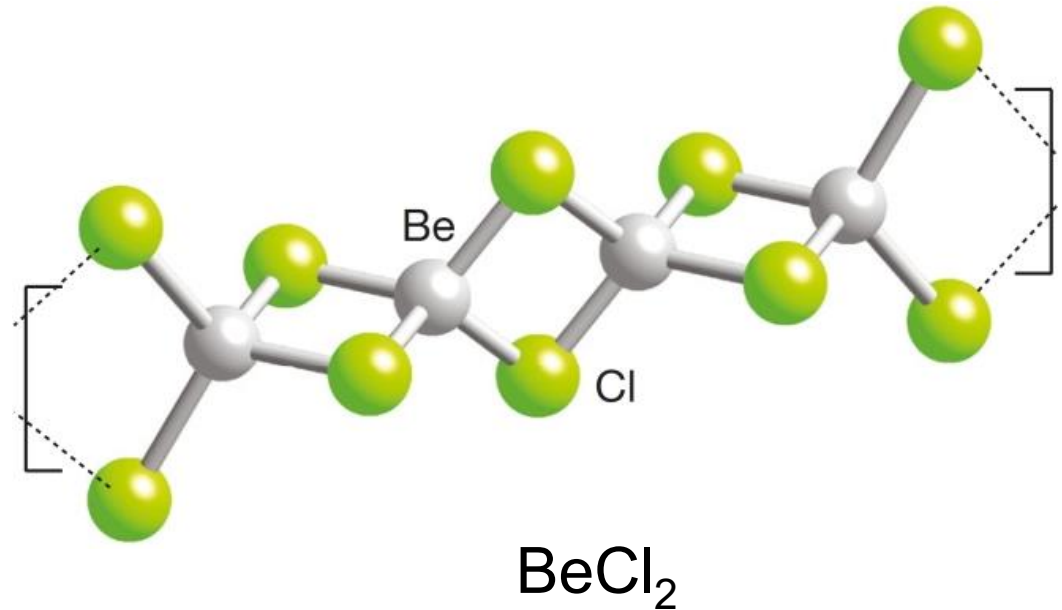
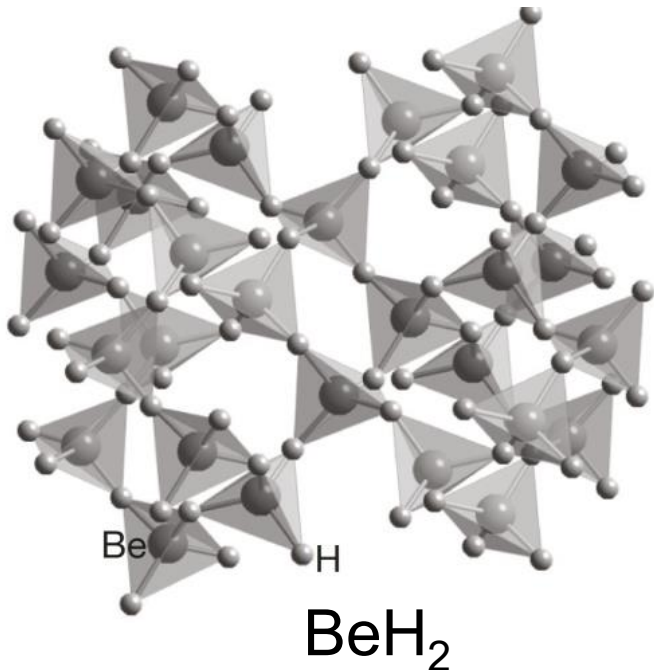
Energie di prima e seconda ionizzazione



Scendendo nel gruppo gli elementi diventano più reattivi e più elettropositivi, e i potenziali standard M^{2+}/M diventano più negativi.

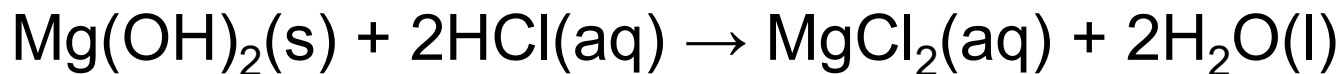
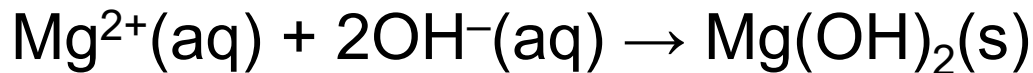
Proprietà atipiche del berillio

Le piccole dimensioni di Be^{2+} (raggio ionico 27 pm) e, di conseguenza, la sua elevata densità di carica e il suo alto potere polarizzante, fanno sì che i composti del berillio siano prevalentemente covalenti; lo ione è un forte acido di Lewis (idrolizza in acqua formando $[\text{Be}(\text{OH}_2)_3(\text{OH})]^+$ e H_3O^+). Be ha una forte relazione diagonale con Al (e.g. idruri e alogenuri covalenti, ossidi anfoteri, metanuri).

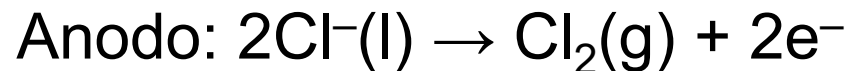
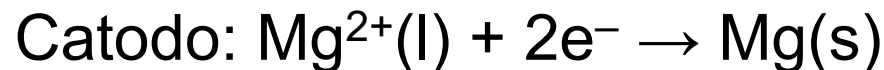


Produzione Mg

Mg, l'unico elemento del Gruppo 2 prodotto su scala industriale, si estrae prevalentemente dall'acqua di mare (dove è il terzo elemento in ordine di abbondanza, ca. 1g/l) sfruttando la minore solubilità di Mg(OH)_2 rispetto a Ca(OH)_2 .



Il magnesio viene poi ottenuto per elettrolisi di MgCl_2 fuso



Berillio e magnesio vengono usati per formare leghe. Il **berillio** (estratto da $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$) è usato prevalentemente nella produzione di **leghe rame-berillio**. Esse hanno leggerezza, conducibilità elettrica e termica, **alta resistenza meccanica** (come un acciaio ad alta resistenza) e durezza, resistenza a corrosione e fatica, rigidità, carattere amagnetico, stabilità in un ampio intervallo di temperature, non generano scintille.



La *Commissione Europea* considera il berillio una delle 20 materie prime fondamentali per l'Europa, lo *U.S. Department of Defense* lo ritiene un materiale strategico per la sicurezza nazionale. Circa l'80% del berillio negli U.S.A. viene utilizzato in lega con il rame per applicazioni critiche, dall'aerospaziale alla difesa. Be è trasparente ai raggi X (litografia a raggi X) e non assorbe i neutroni.

Il **magnesio** viene prevalentemente usato in leghe con l'alluminio (**leghe leggere**). Le leghe Al-Mg sono più leggere di Al puro (e più economiche della fibra di carbonio) ed hanno eccellente durezza, maggiore resistenza alla corrosione, alla fatica, all'usura.

Sono molto usate nel settore aerospaziale e militare, ma trovano applicazioni in svariati campi.



Solubilità dei composti

I composti ionici degli elementi del Gruppo 2 sono molto meno solubili in acqua di quelli degli elementi del Gruppo 1, sebbene le entalpie di idratazione siano più negative, a causa delle più elevate entalpie reticolari:

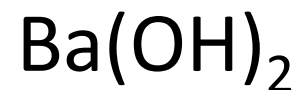
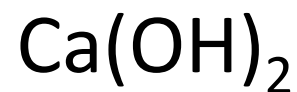
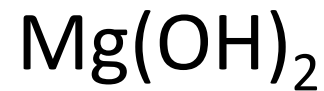
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
$\Delta_{\text{idr}}H / \text{kJ mol}^{-1}$	-406	-322	-1920	-1650

Con l'eccezione dei fluoruri, di solito i sali degli anioni con carica singola sono solubili in acqua e quelli degli anioni con carica doppia (ossidi, carbonati, solfati) sono solo moderatamente solubili: l'elevata entalpia reticolare derivante dalla carica elevata dell'anione supera in importanza l'influenza dell'entalpia di idratazione (depositi di calcare, gesso, dolomite....).

Solubilità ed energia reticolare



solubilità



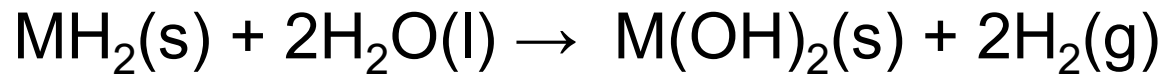
solubilità

Composti che contengono ioni aventi raggi molto differenti ($r_{\text{Dr}} > 80 \text{ pm}$) sono (più) solubili in acqua.

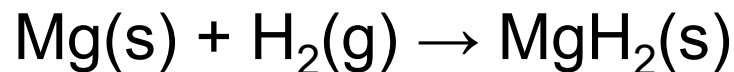
Idruri

Gli elementi del Gruppo 2, tranne il berillio, formano idruri ionici, salini, che contengono lo ione H^- . Si preparano per reazione diretta tra M e H_2 .

Gli idruri ionici reagiscono vivacemente – ma non violentemente – con l'acqua producendo idrogeno:

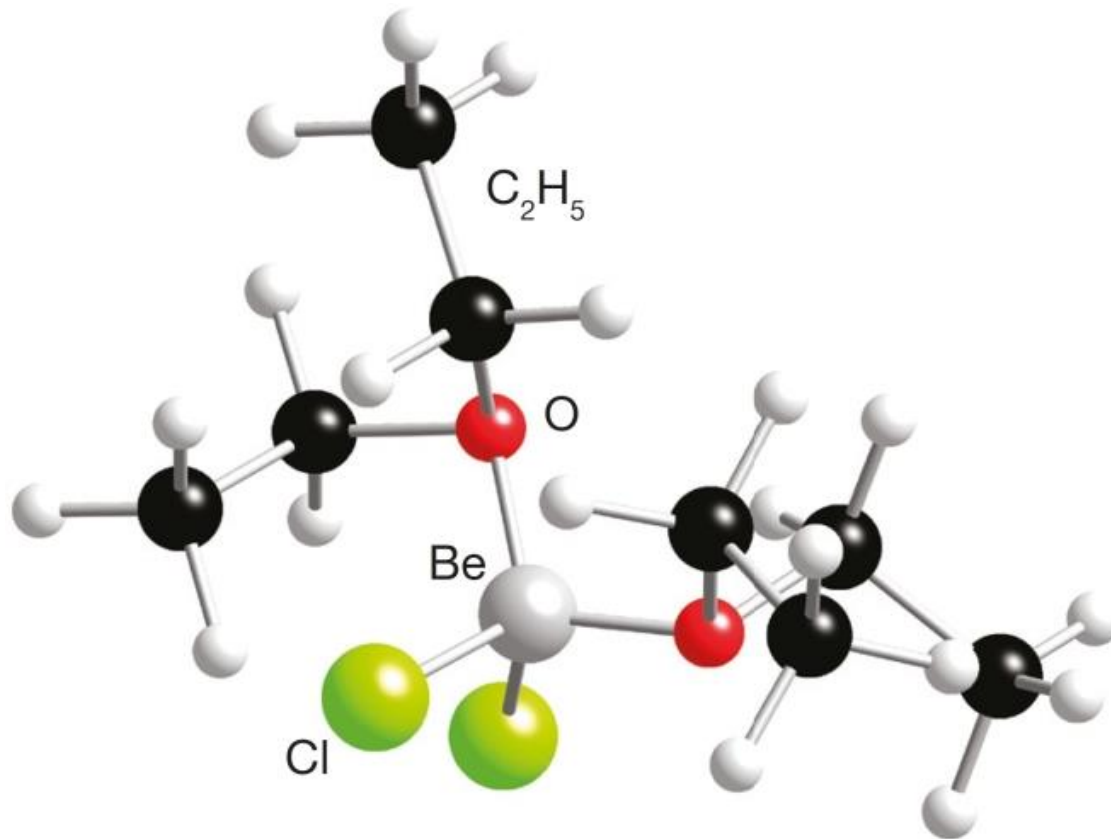


La reazione tra Mg e H_2 è reversibile (l'idruro di magnesio perde idrogeno al di sopra di 250°C), quindi MgH_2 (7.7% in peso di idrogeno) viene studiato come materiale per immagazzinare l'idrogeno (cercando di abbassare la temperatura di decomposizione di MgH_2).



Alogenuri

Tutti gli alogenuri di berillio sono covalenti. BeF_2 e BeCl_2 sono acidi di Lewis, che formano facilmente addotti con donatori di coppie elettroniche come l'etere dietilico. BeF_2 è solubile in acqua dove forma l'idrato acido $[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$.



Alogenuri

Il fluoruro più importante del gruppo è CaF_2 . Il suo minerale, fluorite o spatofluoro, è l'unica fonte di fluoro su larga scala. Tutti i cloruri sono deliquescenti e formano idrati; sia MgCl_2 che CaCl_2 vengono anche usati per lo scongelamento del ghiaccio sulle strade, dove sono più efficaci di NaCl anche perché la loro dissoluzione è molto esotermica (perciò vengono anche usati nei generatori portatili di calore istantaneo e nei contenitori auto-riscaldanti di bevande).

Ossidi e Perossidi

Gli ossidi degli elementi da Mg a Ba adottano tutti la struttura del salgemma (BeO quella della wurtzite). I loro punti di fusione diminuiscono scendendo nel gruppo.

MgO (p.f. 2852 °C) è usato come rivestimento refrattario nelle fornaci industriali. Grazie alla sua elevata conducibilità termica e bassa conducibilità elettrica viene anche usato come materiale isolante elettrico.

CaO viene usato in grande quantità nell'industria dell'acciaio per rimuovere P, Si e S. Viene anche usato per addolcire l'acqua (fa precipitare i carbonati e idrogenocarbonati solubili come CaCO₃).

Tutti i perossidi sono dei forti agenti ossidanti e si decompongono all'ossido: $MO_2(s) \rightarrow MO(s) + 1/2O_2(g)$

La stabilità termica dei perossidi aumenta scendendo lungo il gruppo (come nel Gruppo 1); MgO₂, il perossido meno stabile, è usato come fonte di ossigeno *in situ* in numerose applicazioni.

Stabilità termica di ossidi e perossidi

Gruppi 1 e 2

Entalpie reticolari calcolate con l'equazione di Kapustinskii

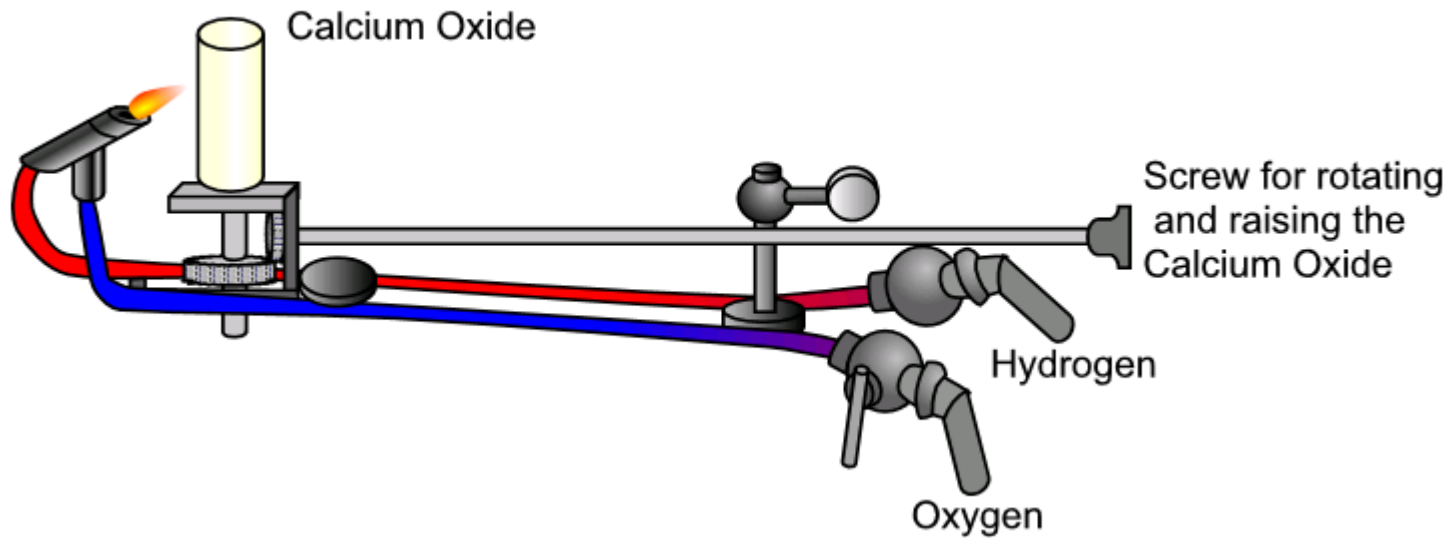
$$\begin{array}{cc} \text{Na}_2\text{O} & \text{Na}_2\text{O}_2 \\ 2702 & 2260 \\ \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \\ 442 \text{ kJ mol}^{-1} & \end{array}$$

$$\begin{array}{cc} \text{Rb}_2\text{O} & \text{Rb}_2\text{O}_2 \\ 2316 & 1980 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \\ 336 \text{ kJ mol}^{-1} & \end{array}$$

$$\begin{array}{cc} \text{MgO} & \text{MgO}_2 \\ 4037 & 3315 \\ \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \\ 722 \text{ kJ mol}^{-1} & \end{array}$$

$$\begin{array}{cc} \text{BaO} & \text{BaO}_2 \\ 3147 & 2684 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \\ 463 \text{ kJ mol}^{-1} & \end{array}$$

CaO è termoluminescente

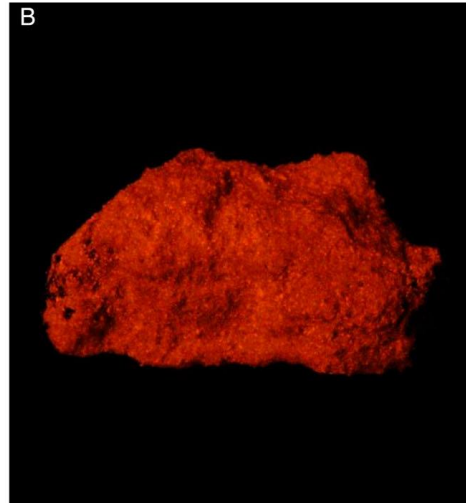
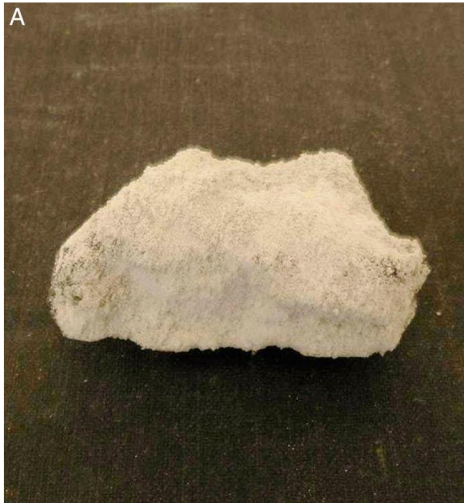


Limelight (o luce di Drummond)

Solfuri

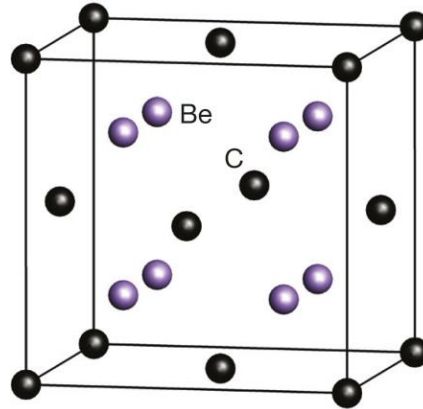
Come gli ossidi, così i solfuri degli elementi da Mg a Ba adottano tutti la struttura del salgemma.

BaS presenta una forte **fosforescenza** (sembra a causa di impurezze di rame nel reticolo) e fu il primo materiale fosforescente (*fosforo*) sintetico, ottenuto per la prima volta intorno al 1600 per arrostitimento con coke della barite (***Pietra di Bologna***).



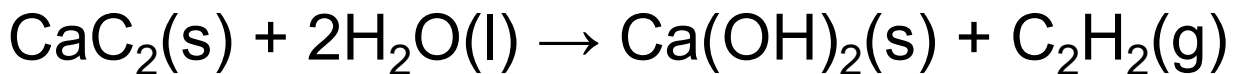
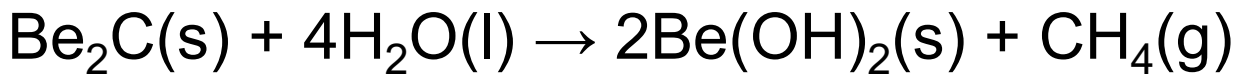
Carburi

Il carburo di berillio, di formula Be_2C , è un metanuro, con la struttura dell'antifluorite.

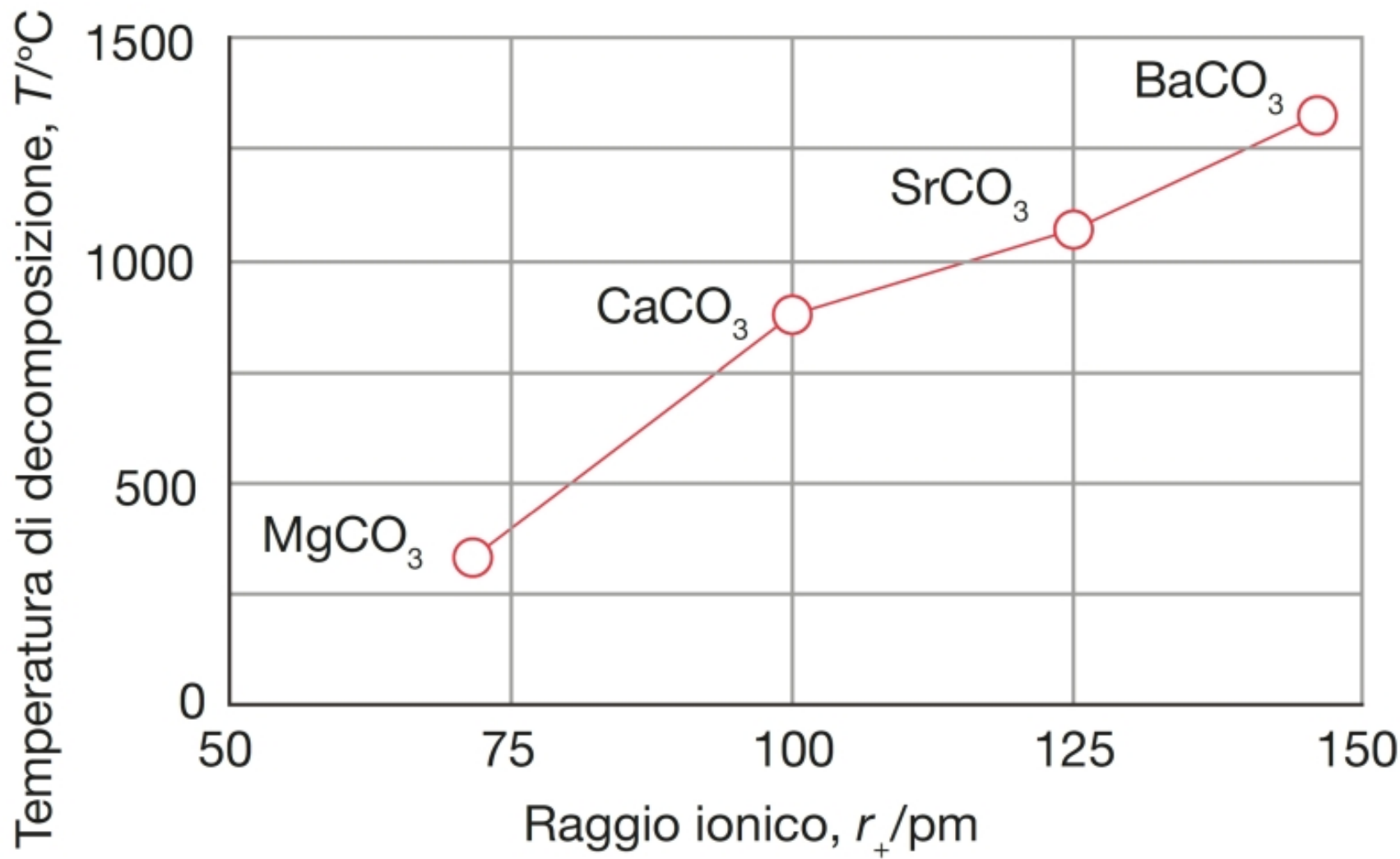


I carburi di Mg, Ca, Sr e Ba hanno formula MC_2 e contengono l'anione dicarburo C_2^{2-} (acetiluri).

Tutti i carburi reagiscono con l'acqua per produrre l'idrocarburo corrispondente all'anione di carbonio in essi presente:

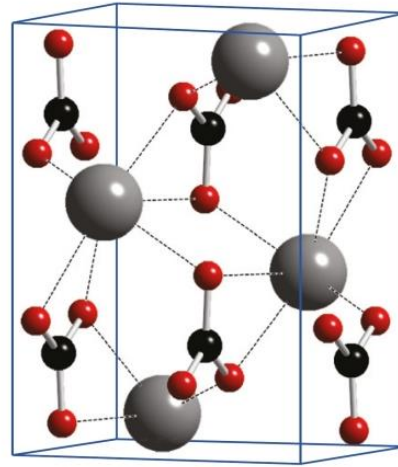
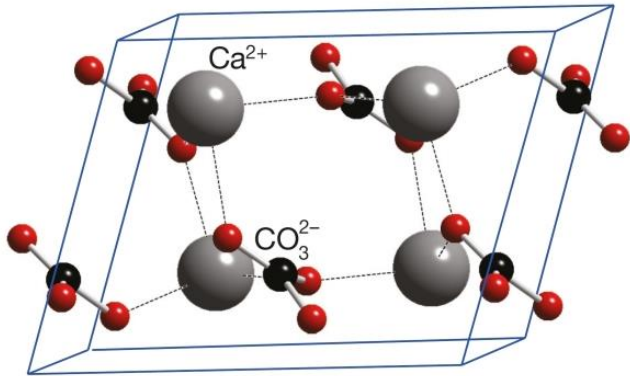


Decomposizione termica dei carbonati



Calcium looping: $\text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) \Delta H = -178 \text{ kJ mol}^{-1}$

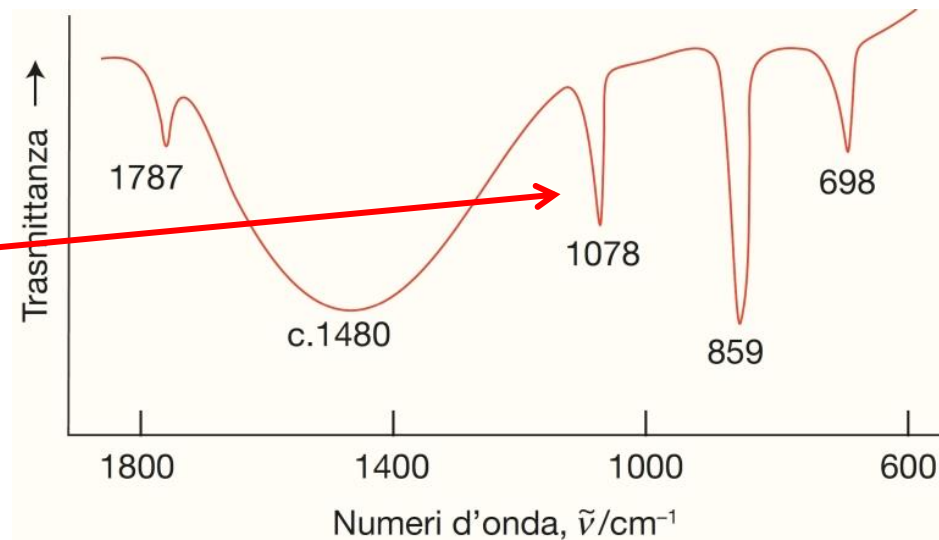
Polimorfi del carbonato di calcio



Calcite (esagonale) Aragonite (ortorombica) (*conchiglie, perle*)

Numero d'onda/cm⁻¹

Calcite	Aragonite
714	698
876	857
	1080
1420 larga	1480 larga
1800	1785



Alessandrite, la gemma cangiante

L'alessandrite è una rara varietà di crisoberillo, BeAl_2O_4 , che presenta il fenomeno della **cangianza**: è di colore **verde** quando illuminata con luce naturale, di colore **rosso** se illuminata con luce artificiale.



L'effetto è dovuto alla sostituzione, in piccola parte, di Al^{3+} con Cr^{3+} , come nel corindone (Al_2O_3 , rubino, λ_{max} ca. 600 nm) e nel berillo ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$, smeraldo, λ_{max} ca. 550 nm). Nell'alessandrite λ_{max} cade circa a metà, a ca. 580 nm.

La luce diurna contiene un'elevata percentuale di luce blu e verde, mentre l'illuminazione artificiale presenta una maggiore prevalenza di luce rossa.

La vista umana è più sensibile alla luce verde. L'Alessandrite riflette sia la luce verde che quella rossa. Alla luce del giorno, viene riflessa una maggiore percentuale di luce verde, quindi vediamo il verde. Al contrario, sotto la luce artificiale viene riflessa più luce rossa, quindi vediamo il rosso.